

**Charles University in Prague, Faculty of Science,
Department of Physical and Macromolecular Chemistry**

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká Fakulta,
Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

Study program: Macromolecular chemistry
Studijní program: Makromolekulární chemie



Synthesis and characterization of conjugated polymers containing fluorene and thiophene units

Syntéza a charakterizace konjugovaných polymerů
obsahujících fluorenové a thiofenové jednotky

RNDr. Dmitrij Bondarev

Supervizor (Školitel): Prof. RNDr. Jiří Vohlídal, CSc

Summary of the Ph.D. Thesis
Autoreferát disertační práce

Prague, 2013

ABSTRACT

This Thesis is devoted to synthesis and characterization of conjugated polymers of three types: (i) copolymers of fluorene-based units with comonomers derived from benzene, anthracene and diphenyloxadiazole; (ii) copolymers combining new thiophene monomers carrying oxadiazole and triazole moieties with various comonomers. Copolymers are designed with the respect to the tuning the optical properties and an improvement in charge transport properties; (iii) polythiophene based polyelectrolytes of two types and the basic characterization of selected physical and optical properties is reported as well as a study of interactions with noble metal nanoparticles.

An incorporation of oxadiazole side groups into the fluorene copolymers was followed by the substantial increase in the stability of emission (photoluminescence). Another increase in the emission stability was achieved by the substitution of alkyl side groups on fluorene for the aryl counterparts. Such a change resulted in almost complete suppression of the undesired green emission. Further method was the incorporation of anthracene monomeric units into the main chains which resulted in the best stabilization of emission. An experiment was also made in order to shed some light on the explanation of the mechanism of emission stabilization caused by the anthracene units.

A series of copolymers comprising modified thiophene monomeric units and fluorene-phenylene-, dioctyloxyphenylene- and thiophene- main-chain units was prepared and characterized. The spectroscopic properties were tuned by the modification of thiophene monomer with electron-withdrawing side groups and simultaneously by the variation in the main-chain composition. The bulky side groups (oxadiazole and triazole) were shown to influence the optical characteristics by both the electronic and the steric action. All copolymers were also investigated as to the influence of molecular weight on the spectroscopic properties.

New cationic polythiophene, poly{3-[6-(1-methylimidazolium-3-yl)hexyl]thiophene-2,5-diyl bromide}, was prepared utilizing the catalytic polymerization which gave highly regioregular architecture of the main chain. The strong conjugated polyelectrolyte consists of the hydrophobic main chain and polar imidazolium side groups. PMHT-Br exhibits solvatochromism observable even by a naked eye. Moreover, the amphiphilic character of the PMHT-Br is responsible for the formation of micelle-like supramolecular assemblies in water and mixed solvents. The second observed effect is the time-dependence of the absorption characteristics in water. It was ascribed to slow establishing of equilibrium between aggregates and single macromolecules.

Weak anionic polythiophene derivative, PTAA (poly(3-thienylacetic acid), was prepared, characterized and the spectroscopic properties of PTAA were investigated. The dependences of absorption properties on the degree of ionization were expected and observed indeed. Moreover, time evolutions in UV-vis spectra in time were also observed. In the case of PTAA the relaxation it is believed to be a result of two processes. Firstly, the disassembly of supramolecular aggregates and secondly, the intramolecular process – destruction of the conformations stabilized by hydrogen bonds.

ABSTRAKT

Tato disertační práce je věnována syntéze a charakterizaci konjugovaných polymerů tří typů: (i) kopolymerů fluorenu a komonomerních jednotek odvozených od fenylenu, antracenu a difenyloxadiazolu; (ii) kopolymerů kombinujících nové thiofenové jednotky s oxadiazolovými a triazolovými bočními skupinami s různými komonomery. Tyto kopolymery byly navrženy s ohledem na zlepšení elektronově-transportních vlastností spolu s laděním absorpčních a emisních charakteristik. I tyto kopolymery představují materiály potenciálně využitelné v PLED; (iii) aniontových i kationtových polyelektrolytů s thiofenickými hlavními řetězci. U těchto materiálů se studovaly základní spektroskopické vlastnosti a také interakce s kovovými nanočásticemi.

Zavedení oxadiazolové skupiny do kopolymerů fluorenu zvýšilo stabilitu fluorescence (emise). Dalšího zvýšení stability emise bylo dosaženo záměnou alkylových substituentů fluorenu substituenty arylovými. To vedlo téměř k potlačení nežádoucí zelené emise. Dalším zvoleným přístupem bylo zavedení antracenové jednotky do hlavního řetězce. To vedlo k nejlepším výsledkům ve stabilizaci fluorescence. Byl také proveden experiment poskytující možné vysvětlení mechanismu, jakým antracenová jednotka fluorescenci stabilizuje.

Byla připravena série kopolymerů kombinujících nové thiofenové jednotky s oxadiazolovými a triazolovými bočními skupinami s komonomery odvozenými od fluorenu, fenylenu, dioktyloxyfenylenu a thiofenu. Ladění optických vlastností je dosaženo zavedením objemných bočních skupin přitahujících elektrony spolu se současnými změnami v kovalentním složení hlavního řetězce. Objemné boční skupiny ovlivňují optické charakteristiky polymerů jak objemovým vlivem tak odtahem elektronů. Byl také studován vliv distribuce molekulových hmotností na spektroskopické vlastnosti. V řadě komonomerů fluoren, dioktyloxyfenylen a thiofen stoupá rozdíl mezi absorpčními maximy nejkratších a nejdelších řetězců přítomných ve vzorku.

Nový kationový polymer, PMHT-Br, byl připraven s využitím katalytické polymerizace, která poskytuje vysokou regioregularitu. Konjugovaný silný polyelektrolyt kombinuje hydrofobní hlavní řetězec a iontové boční skupiny což vede k jeho amfifilnímu charakteru. PMHT-Br vykazuje solvatochromismus. Amfifilní charakter dále vede velmi pravděpodobně ke tvorbě supramolekulárních (nejspíše micelárních) struktur ve vodě a směsných rozpouštědlech. Druhým pozorovaným jevem byly v čase probíhající změny v UV-vis spektrech vodných roztoků PMHT-Br. Ty byly přisouzeny pomalému ustavování rovnováhy mezi makromolekulami a jejich agregáty.

Slabý konjugovaný polyelektrolyt PTAA, (poly(3-thienylacetic acid)), byl připraven, charakterizován a byly studovány jeho spektroskopické a elektrochemické vlastnosti. Díky tomu, že je PTAA slabý polyelektrolyt bylo možné pozorovat vliv stupně ionizace na absorpční spektra. V rámci studie byly též studovány některé dosud neměřené elektrochemické vlastnosti. Dále byl pozorován časový vývoj UV-vis spekter, který je přisuzován dvěma procesům a to (i) postupnému rozkladu supramolekulárních struktur a (ii) intramolekulárnímu procesu – zanikání konformací stabilizovaných vodíkovými vazbami.

INTRODUCTION

Conjugated polymers are wide class of advanced materials that have found number of applications mainly in the fields of electronics and sensors. The development in this area is permanent and tremendous in the last three decades. The close attention is paid to the tuning their functional properties and stability through the design of their covalent structure. Conjugated polymers have its unique properties because of specific covalent main-chain structure – single bonds alternate with the multiple bonds.¹ Generally, conjugated polymers represent nowadays important class of polymers with wide range of potential applications including polymer light emitting diodes – chemical and biochemical sensors,² PLED³, photovoltaic cells,⁴ anticorrosion coatings,⁵ field effect transistors,⁶ capacitors,⁷ photochromic devices⁸ or materials for gas separation and storage.⁹ Numerous technologies and applications utilizing conjugated polymers have been also developed and some applications even take place in the market.

Polyarylenes, conjugated polymers composed of arylene units in the main chains are materials of particular interest because of possible application in blue-emitting PLEDs. Polyarylenes (like polyfluorenes) have suitable band gap (~ 3 eV) and usually high photoluminescence quantum yields. Polyfluorenes and fluorene-based copolymers are thermally and oxidatively relatively stable materials. Nevertheless, polyfluorenes have some drawbacks: (i) despite the relatively high stability, polyfluorenes suffer from occurrence of undesired green emission which is caused by the oxidation of fluorene units at the C9 position;^{10,11} (ii) imbalance between the electron injection/transport and hole injection/transport.³ Increase of oxidative stability can be achieved by various concepts^{12,13} and electron transport properties can be improved by the introduction of an electron-withdrawing moiety such as oxadiazole.

Copolymerization of various monomers represents a way of tuning desired properties. Very promising candidates for optoelectronics are the polymers based on thiophene units, which can provide (i) decrease in copolymer band gap when combined with large-band-gap units such as fluorene or phenylene (ii) wide tunability of electronic/optical properties by the variation of the thiophene side group.¹⁴ Improvement of electron accepting/transporting properties could be achieved not only by incorporation of oxadiazole-containing side groups but also by incorporation of various triazole derivatives which are also efficient in electron transport/hole blocking.^{15,16} A combined strategy is also possible – some properties can be tuned by the copolymerization and some other properties can be tuned by a selection of side group.

Conjugated polyelectrolytes are specialty polymers which combine properties of conjugated polymers and polyelectrolytes. Many reaction pathways can be used in the preparation or production of polythiophenes. In contrary, the number of possible reactions providing ionic polythiophenes is limited and, therefore, the cationic polythiophenes are comparatively rare materials. Oxidative polymerization is easier to perform (selected thiophene monomer is stirred with oxidizing agent) but it provides polythiophenes of low HT-regioregularity. Moreover, not all the functional groups are compatible with the oxidizing agent.¹⁷ It was shown that it is possible to polymerize oxidatively the thiophene monomer carrying quaternary imidazolium side group.¹⁸ Catalytic polymerizations can provide highly regioregular polythiophenes but the polymerizations are usually multistep reactions utilizing reactants which have to be worked up in a complicated way. The laborious pathway is in final overbalanced by the superior optoelectronic quality of the product. Many other cationic conjugated polymers were reported such as polyfluorenes or fluorene based copolymers,¹⁹ polyparaphenylenevinyls,²⁰ polyacetylenes²¹ but polythiophenes seem to be very

promising subclass of conjugated polymers if the prospective optoelectronic applications are taken into account.

The preparation of the well-defined, regioregular polythiophene requires the catalytic (cross)coupling polymerization. A drawback is that such coupling reactions utilize organometallic groups which are accessible mainly via organolithium¹⁷ or Grignard intermediates which are almost incompatible with majority of anionic groups. Therefore, the majority of anionic thiophene-based polymers is prepared by oxidative polymerization. An example of anionic polythiophene is PTAA - (poly(3-thienylacetic acid)). Interesting is that reported information on spectroscopic properties of PTAA vary to the certain extent. It could be ascribed to following factors. Firstly, the PTAA is prepared utilizing the oxidative polymerization of protected monomer and the polymerization is not fully reproducible as to the molecular weight characteristics and HT-regioregularity. Secondly, the polymer precursor of PTAA must be deprotected by basic hydrolysis of ester groups. The conversion of this hydrolytic reaction is important. In case that some hydrophobic alkyl groups remain in the system they can change the solution behavior of the material, predominantly the solvation and thus polarity of side groups which is responsible for both the steric and electrostatic interactions.

AIMS OF THE STUDY

Polyfluorenes were found to be promising materials for optoelectronic devices such as PLEDs. Nevertheless, improving of some properties is still important. In order to enhance the electron accepting/transporting properties a new monomer was synthesized and it was decided to incorporate the monomer into the series of fluorene copolymers which will be tuned as to the stability of emission as well. Two different ways of improvement in the emission stability were selected; (i) substitution of oxidation-sensitive alkyl groups on the fluorene for more stable aryl substituents and (ii) incorporation of anthracene units into the main chain.

Copolymerization represents the way of tuning the desired properties of conjugated materials and is utilized as a method of combination of two properties provided by individual co-monomers. Thiophene unit can tune the band-gap of the polymer which is participating in. Thiophene unit exhibit the strong response to side-functionalization. Therefore, new thiophene monomers with oxadiazole and triazole side groups were designed. The combination of these new monomers with main-chain units based on the fluorene, phenylene and thiophene should represent the second level in the tuning the optoelectronic properties.

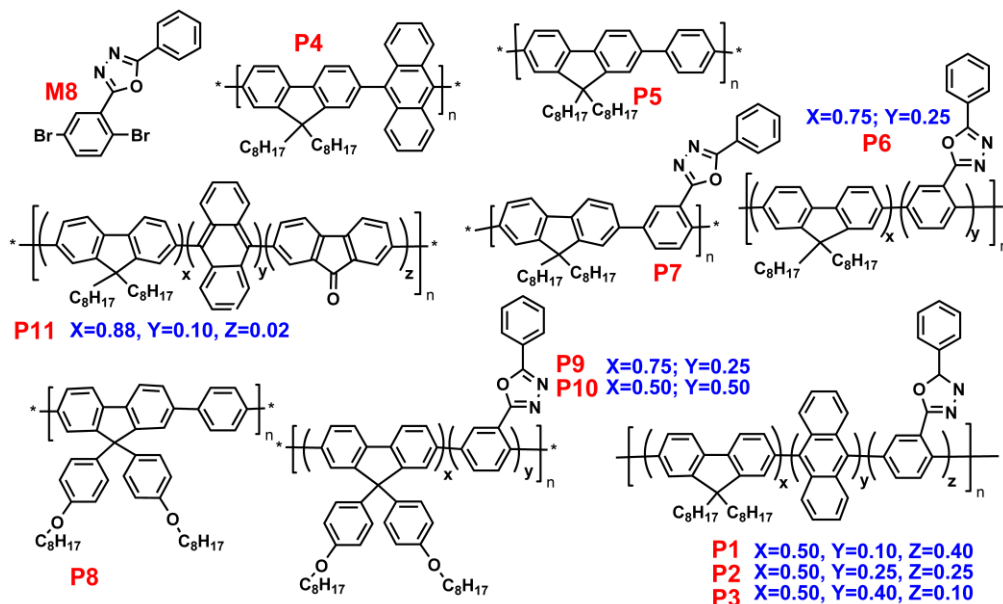
Conjugated polyelectrolytes are quite rare materials. Therefore, synthesis of well defined cationic polythiophene and its subsequent spectroscopic characterization was the main interest in the second subtopic of the thesis. The interactions of studied polymers with noble metal nanoparticles should be investigated as well. It is intended to examine the new prospective plasmonic effects provided by the polymer/nanoparticle composites.

Anionic (poly(3-thienylacetic acid), PTAA, represents weak conjugated polyelectrolyte. Such polymers are also not widely studied and, in addition, some properties of these polymers such as spectroscopic characteristics or electrochemical behaviour vary among the publications. One of the plausible explanations is that the composition of polymer significantly influences the absorption characteristic or electrostatic interactions. Some electrochemical properties such as conductance or transport numbers had not been reported at all. Therefore, the synthesis and detailed characterization of PTAA is of interest.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Fluorene copolymers

A new oxadiazole containing monomer (M8 in Scheme 1) was synthesized and characterized. A series of fluorene-derived copolymers containing this new monomer was prepared and characterized.



Scheme 1: Structures of fluorene copolymers.

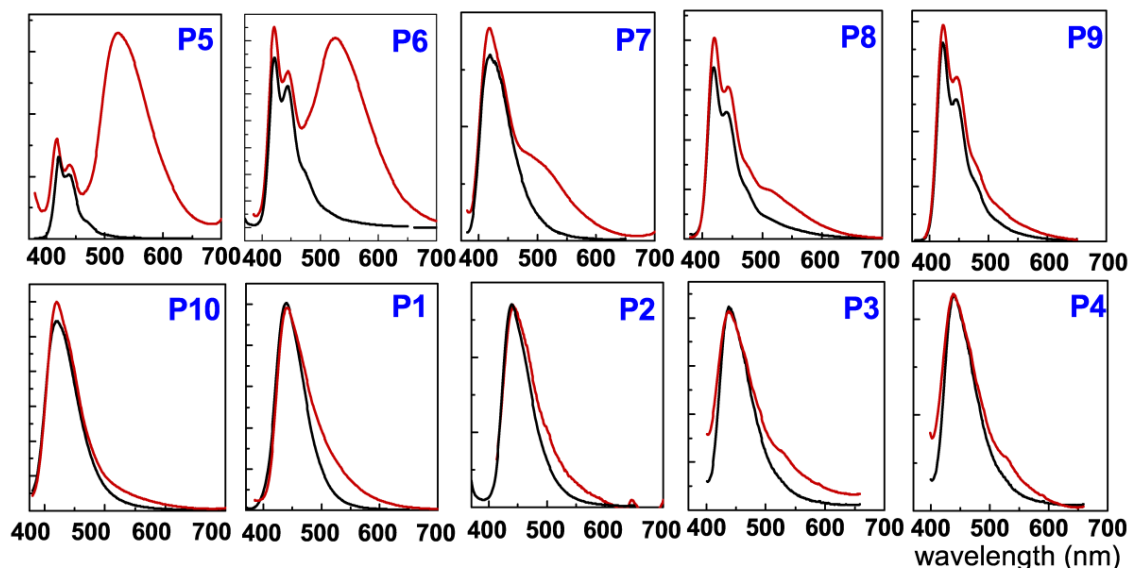


Fig 1. Fluorescence of polyfluorenes in thin films. **Black** – spectra of pristine polymers in thin film. **Red** – spectra of polymer thin films heated to 200°C on air for 10 hours.

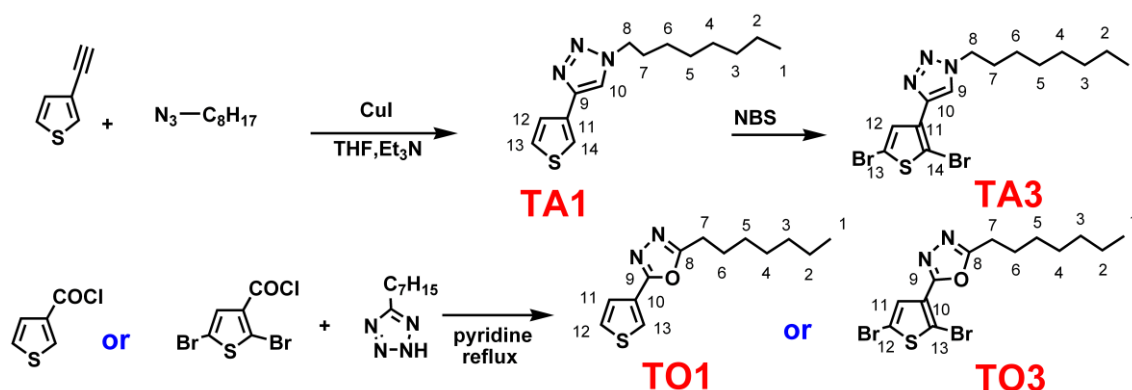
First group of polyfluorenes are those combining the 9,9-dialkylfluorene unit with oxadiazole monomer. Attached oxadiazole moiety has only marginal effect on the HOMO and LUMO levels – it is common for all three groups of fluorene copolymers. In contrary, it was observed a positive effect of the oxadiazole group on the stability of solid state fluorescence. Second group are the copolymers of oxadiazole monomer with the 9,9-diarylfluorene units. Polymers

with 9,9-diarylfluorene units exhibit increased emission stability in comparison with the first group of copolymers. The bonds between fluorene C-9 carbon (sp^3) and ryl groups are more stable than those between C-9 carbon and alkyl groups.¹²

Third group are copolymers with anthracene units incorporated into the main chain (copolymers P1, P2, P3, P4 in the Scheme 1). Already reported stabilization effect of anthracene units was proved¹³ (Fig. 1). Only slight changes in emission spectra of polymers P1-P4 were observed. The copolymer P11 was prepared in order to investigate the stabilization effect of anthracene units. P11 contains approximately 10 % of anthracene units and 2 % of fluorene-9-one units which are incorporated into the main chain directly by copolymerization. Fluorescence characteristics of the thin layer of P11 are similar to the fluorescence of highly oxidized polyfluorene such as P5 or copolymer similar to P11 containing 2% of intentionally incorporated fluorene-9-one units²² The plausible explanation is that anthracene units prevent oxidation of dialkylfluorene units because they act as excitonic energy traps.^{13,23} It is evident that effect of even 10 % of anthracene units does not compensate for the effect of 2% of fluorene-9-one units.

2. Alternating copolymers with modified thiophene units

New thiophene monomers carrying electron-withdrawing groups were designed and prepared (Scheme 2). The oxadiazole monomers were prepared by the Huisgen method providing high yields and satisfactory purity. Triazole compound TA1 was prepared by Cu(I) catalyzed 3+2 cycloaddition. Such a method provides well-defined 1,2,3-triazoles from quite easily accessible azides and terminal alkynes.²⁴



Scheme 2: synthesis of new thiophene compounds.

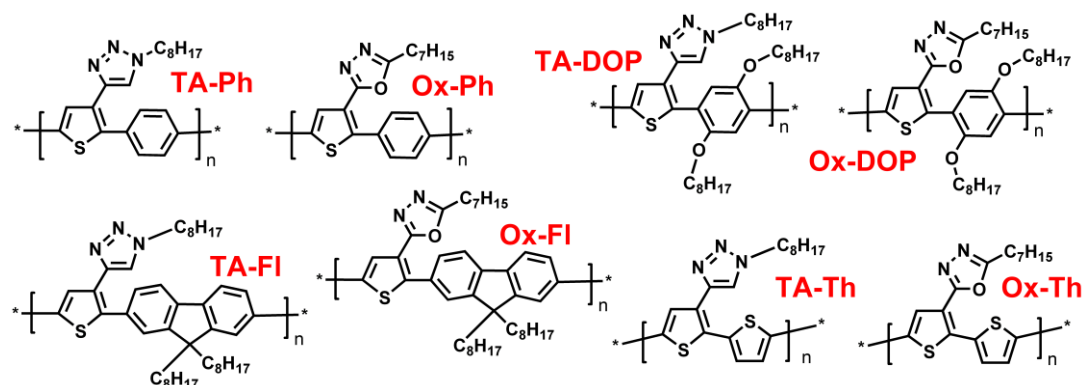
The catalytic copolymerizations of TA3 and TO3 were performed with the phenylene comonomer firstly which led to almost insoluble products. The phenylene unit was thus replaced with the dioctyloxyphenylene (DOP) unit.

Polymer	Ox-Ph	TA-Ph	Ox-DOP	TA-DOP	Ox-Fl	TA-Fl	Ox-Th	TA-Th
Yield	87%	88%	69%	73%	92%	93%	55%	52%
$10^3 \cdot M_w$			16	18	108	27	3.6	3.5
\bar{D}			1.8	1.6	2.1	1.4	1.3	1.6

Table 1: Isolated yields and molecular weight characteristics of studied samples

Copolymerization of DOP with both the triazole and the oxadiazole comonomer proceed well and resulting yields were satisfactory. The copolymerization with fluorene provided high

molecular weight copolymers, TA-Flu and Ox-Flu, with high yields and in the case of Ox-Flu outstanding mechanical hardness of thin films. The last pair of copolymers has solely thiophene main chains. The solubility is little bit decreased but sufficient contrary to the phenylene copolymers. The final yields were moderate. Copolymer with oxadiazole side group is slightly red shifted for each couple with identical main-chain composition. The influence on the optical properties is the combination of electronic and steric effects and in this case it is presumed that steric action of bulky side heterocyclic group is prevailing.



Scheme 3: Structures of studied alternating copolymers

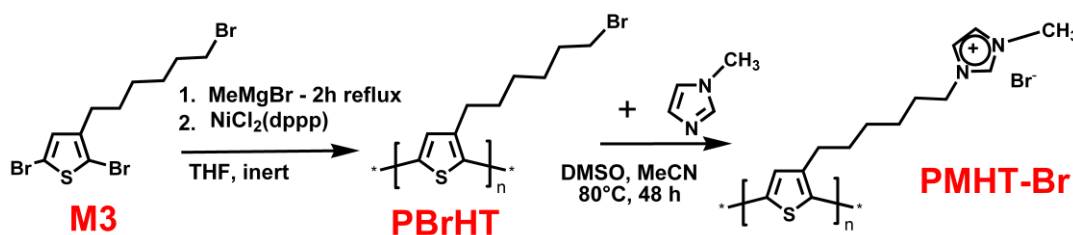
Polymer	$\lambda_{\text{abs, sol}}$	$\lambda_{\text{abs, film}}$	$\lambda_{\text{PL, sol}}$	$\lambda_{\text{PL, film}}$	ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Ox-DOP	408	422	485	506	20300
TA-DOP	401	408	481	492	17800
Ox-Fl	403	408	465	474	34500
TA-Fl	402	412	463	468(493)	32500
Ox-Th	455	480	569	640	7800
TA-Th	449	476	558	607	9800

Table 2: Absorption and emission characteristics of studied copolymers.

3. Polythiophenes

Cationic polythiophene

The catalytic polymerization²⁵ was performed and the hydrophobic polymer precursor PBrHT was obtained. Molecular weight averages M_n varied from 6500 to 15000 and M_w averages varied from 9100 to 18000. The head-to-tail regioregularities were in the range from 92 % to 98 %.



Scheme 4: Synthesis procedure for the PMHT-Br

The postpolymerization modification proceeds according to the **Scheme 4**. PMHT-Br polymers exhibit solvatochromism observable also by a naked eye (Fig. 2). The λ_{edge} values in water are approx. 50 nm red shifted contrary to values in organic solvents. It insinuates the increased content of the states with extended delocalization of π -electrons. It could be explained by the association of polymer main chains or main-chain segments driven and stabilized by the π - π stacking of aromatic units similarly to the stacking in the solid state. One of the possible explanations is the formation of micelle-like aggregates consisting of polythiophene core and imidazolium shell. Changes in UV-vis spectra of aqueous solutions of PMHT-Br caused by the aging (Fig. 2) can be explained as a slow decomposition of aggregates resulting in the equilibrium state represented by the spectrum of solution matured for sufficiently long time.

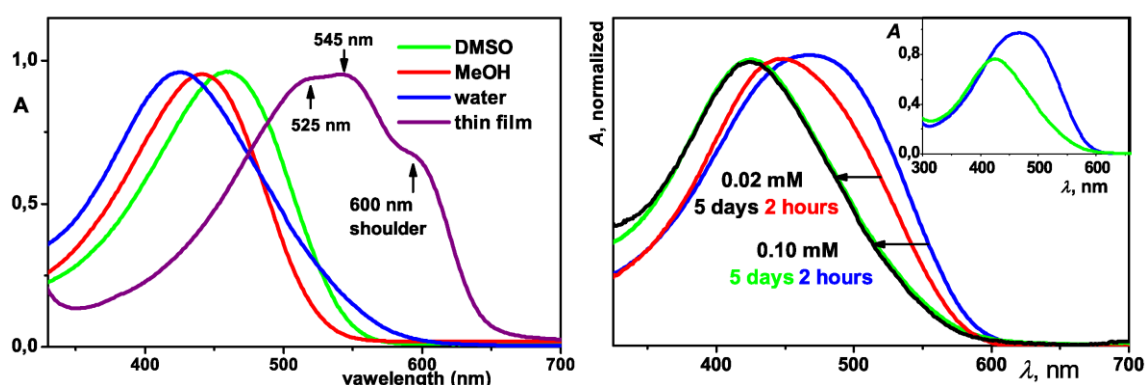
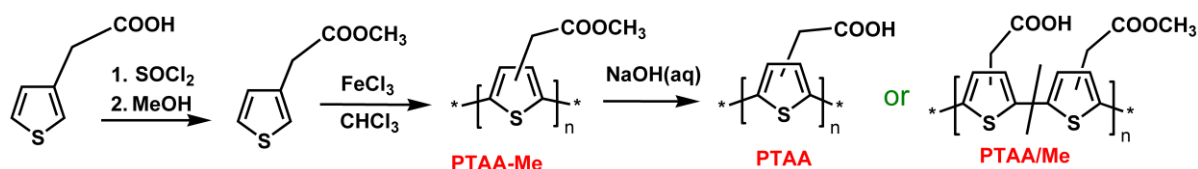


Figure 2: Left - UV-vis spectra of PMHT-Br-2 in different solvents. Right - time evolution of UV-vis spectrum of PMHT-Br-2 in water. Spectra are normalized to maxima in the main figure, in the inset are not.

Composites of silver nanoparticles, Ag NPs, with PMHT-Br were also investigated. Such composites are easily prepared by simple mixing a PMHT-Br solution with aqueous sol of borate-stabilized, hence negatively charged, Ag NPs. Composite properties depend on the ratio of components.

Anionic polythiophenes

Synthesis of the polymers is shown in scheme 5. The attention was paid to the detailed characterization of the sample by SEC chromatography and NMR spectroscopy. Poly(thien-3-ylacetic acid), PTAA, represents fully hydrolyzed polymer. The UV-vis spectra of PTAA-Me and PTAA in DMSO differ only slightly because no electrolytic dissociation takes place in the DMSO. The solid state spectrum of PTAA is slightly red-shifted in comparison to the solution spectrum.



Scheme 5: Synthesis of anionic polythiophenes.

It evidences only marginal π -stacking of thiophene rings and main-chain segments due to the low regioregularity. For the effect of ionization see left part of Fig. 3. With increasing degree

of ionization the PTAA exhibits the red shift of absorption band. Also the absorption coefficient at the maximum as well as overall absorption of the band is higher for the more (fully) ionized sample. It is attributed to electrostatic repulsion of carboxylate anions. The repulsion induces more extended main-chain conformations with more coplanar orientation of neighboring thiophene main-chain units and thus more effective delocalization of π -electrons is achieved. The complexity of conjugated polyelectrolyte systems is manifested also by time dependences of UV-vis spectra which prove that a slow relaxation process takes place in the solution (Fig. 3). It is very probable that the existence of two stages of ageing corresponds to two different processes occurring in the system.

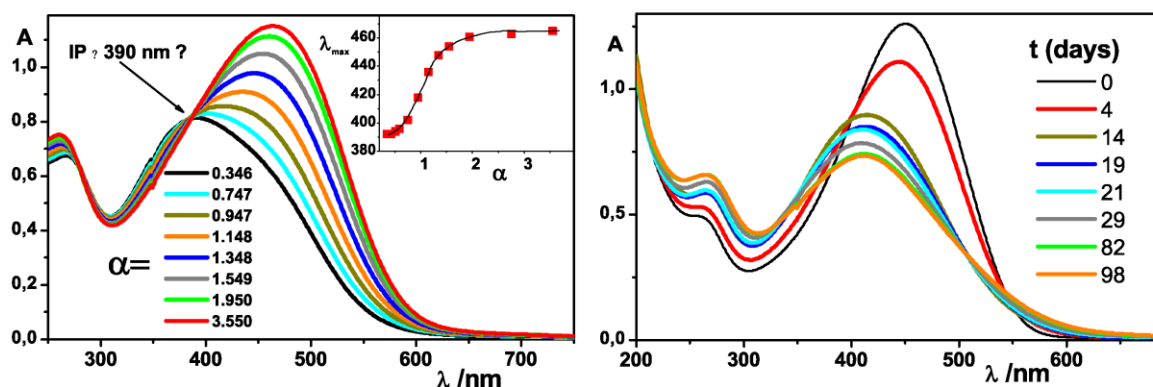


Figure 3: left – the influence of ionization degree on the UV-vis spectra of PTAA. Right – time evolution of the solution of PTAA fully neutralized with LiOH.

The first stage of the solution ageing can be ascribed to a decomposition of supramolecular assemblies (aggregates) to individual macromolecules and partial hydrolysis of COO^- anions (transformation into COOH groups). The formation of supramolecular assemblies is caused by the amphiphilic character of the polymer main chains. The spectral changes in the second stage of ageing most probably reflect the intramolecular relaxation processes. The plausible explanation involves the participation of intramolecular hydrogen bonds^{26,27} in the stabilization of main-chain conformations.

CONCLUSIONS

a) Three new monomers (i) 3-[(5-heptyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]thiophene, (ii) 3-[(1-octyl)-1,2,3-triazol-4-yl]thiophene and (iii) 2-(2,5-dibromophenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole were prepared and successfully utilized in the preparation of various copolymers.

b) A series of 11 new fluorene copolymers have been prepared with the aim to tune the photophysical properties of these polyarylenes and to improve the stability of blue luminescence of these materials. It was shown that significant increase in the thermal/oxidative stability of the luminescence can be achieved by (i) introduction of phenyloxadiazole groups, (ii) by the replacement of alkyl side chains on the fluorene with the aryl groups and (iii) by incorporation of anthracene-9,10-diyl groups into the main chain. Modifications (ii) and (iii) lead to almost quantitative suppression of undesired changes in emission. The aryl-substitution prevents the oxidation because of higher stability of aryl-fluorene linkage in comparison to alkyl-fluorene one. Possible mechanism of the emission stabilization by anthracene was articulated - anthracene sites serve as excitonic energy traps therefore the probability of oxidation of fluorene unit is decreased.

c) A series of 8 new alternating copolymers combining new thiophene units, 3-[(5-heptyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]thiophene and 3-[(1-octyl)-1,2,3-triazol-4-yl]thiophene with fluorene, phenylene and thiophene units. It was shown that absorption and fluorescence characteristics of copolymers are influenced by the oxadiazole and triazole groups almost in the same way. The changes of absorption and emission properties caused by the side groups were attributed to both the electronic and steric effects of these bulky groups. The selection of the comonomers affected the absorption and emission characteristics. Absorption characteristics along the MW distribution were also investigated. It was demonstrated that in the sequence fluorene-, phenylene- and thiophene- increases the difference between the absorption maximum of the fraction with lowest and the fraction with the highest molecular weight.

d) It was prepared another new conjugated polyelectrolyte within this work: poly{3-[6-(1-methylimidazolium-3-yl)hexyl]thiophene-2,5-diyl bromide}, PMHT-Br. This new regioregular polythiophene derivative consists of hydrophobic conjugated main chain and ionic-liquid-like side groups which provide the polymer with amphiphilic properties. The interactions of PMHT-Br chains and colloidal metal nanoparticles were confirmed to be mainly controlled by the electrostatic interactions. The conditions leading to effective SERS were found and therefore it was possible to acquire Raman spectra of this highly fluorescent polymer. PMHT-Br polymers exhibit solvatochromism and also the slow relaxation processes were observed. Several evidences of aggregation behavior were described.

e) To expand on the study the weak anionic polyelectrolyte was prepared (poly(3-thienylacetic acid), PTAA). Fully hydrolyzed sample was investigated as to its spectroscopic properties. The dependences of spectral properties on the degree of ionization are reported and in addition the slow relaxation processes are reported also for the weak PTAA polyelectrolyte. Two types of processes are believed to occur in the studied system. Firstly it is the disassembly of supramolecular aggregates and secondly we can discuss the slow equilibration of the conformations of individual polymer chains. Whereas the intermolecular processes seem to originate from amphiphilic character of the main chains similarly to the situation at PMHT-Br, the intramolecular processes seems to be a result of destruction of conformations stabilized by hydrogen bonds.

ÚVOD

Konjugované polymery představují skupinu pokročilých materiálů, které již dokonce našly využití a to především v oblasti elektroniky a senzorů. Rozvoj v této oblasti je stálý a bouřlivý již po tři dekády. Pozornost je věnována ladění funkčních vlastností a stability volbou struktury polymerů. Konjugované polymery mají své specifické vlastnosti díky kovalentní struktuře hlavního řetězce – jednoduché a dvojné vazby se střídají.¹ Obecně, konjugované polymery (CP) představují významnou skupinu materiálů s využitím v široké škále aplikací jakou jsou polymerní světlo emitující diody (PLED)¹³, fotovoltaiické články,¹⁴ antikorozní nátěry,¹⁶ chemické a biochemické senzory,¹² unipolární tranzistory,¹⁷ kondenzátory,¹⁸ fotochromní prvky,¹⁹ nebo materiály pro separaci a skladování plynů.²⁰ Mnoho technologií na základě konjugovaných polymerů se už využívá i komerčně.

Polyaryleny, tedy polymery tvořené arylenovými jednotkami jsou žádanými materiály především s ohledem na využití v PLED diodách s modrou emisí. Polyaryleny mají vhodnou šířku zakázaného pásu (ca 3 eV) a obvykle vysoké kvantové výtěžky fotoluminiscence. Polyfluoreny a kopolymery fluorenu jsou poměrně tepelně a oxidačně stabilní materiály. Nicméně i polyfluoreny mají některé nevýhody: (i) i přes poměrně dobrou stabilitu se objevuje nechtěná zelená emise způsobená oxidací na C9 uhlíku fluorenové jednotky,^{39,40} (ii) projevuje se nerovnováha mezi injekcí a transportem elektronů a děr.¹³ Zvýšení tepelné/oxidační stability lze dosáhnout několika způsoby.^{44,41} Stejně tak lze vylepšit afinitu k elektronům zavedením elektron-akceptačních struktur jako je například oxadiazol.

Kopolymerizace různých monomerních jednotek představuje cestu k ladění žádaných vlastností. Velmi nadějně se pro použití v optoelektronice jeví (ko)polymery na bázi thiofenu, neboť thiofenové jednotky poskytují (i) ladění zakázaného pásu při kombinaci s jednotkami se širším zakázaným pásem jako jsou fluorenové nebo fenylénové jednotky nebo (ii) laditelnost elektronových/optických vlastností volbou boční skupiny.⁴⁸ Vylepšení elektron-akceptačních vlastností lze dosáhnout zabudováním nejen oxadiazolových skupin ale i triazolových skupin.^{49,50} Kombinovaný přístup je také možný, volbou složení hlavního řetězce lze dosáhnout ladění některých vlastností (například zakázaný pás), volbou bočních skupin lze ladit vlastnosti jiné (například afinitu k povrchům).

Konjugované polyelektrolyty jsou speciální polymery kombinující vlastnosti konjugovaných polymerů a polyelektrolytů. Mnoho reakcí je použitelných pro přípravu polythiofenů, ale v případě iontových polythiofenů je škála postupů poněkud omezena. Proto nejsou kationtové polythiofeny popisovány v takové míře. Oxidativní polymerizace jsou jednodušší na provedení, ale poskytují polymery s nízkou regioregularitou a navíc ne všechny funkční skupiny jsou kompatibilní s oxidačním činidlem.⁸⁵ Ale bylo ukázáno, že například thiofeny s imidazoliiovými skupinami oxidativně polymerizovatelné jsou.¹⁸ Katalytické polymerizace poskytují regioregulární polymery, ale jsou mnohem náročnější na počet reakčních kroků a pracuje se s citlivějšími monomery náročnějšími na zpracování. Ve finále je však větší pracnost vyvážena vyšší kvalitou získaného polymeru z hlediska optoelektroniky. Byly popsány i další kationtové polymery jako polyfluoreny⁸⁷, polyparafenylenvinyleny⁸⁸, polyacetyleny⁸⁹, ale polythiofeny se jeví jako nejnadějnější vezmeme-li v úvahu potenciální využití v optoelektronice.

Příprava definovaných regioregulárních polythiofenů vyžaduje katalyzované polymerizace. Nevýhodou je, že v takových reakcích se používají organometalické skupiny získávané především pomocí organolithných nebo Grignardových intermediátů. Tyto intermediáty ale nedovolují pracovat v přítomnosti aniontových skupin. Většina aniontových polythiofenů je proto připravována oxidativními polymerizacemi.^{96,97} Příkladem aniontového polythiofenu je PTAA - (poly(3-thienylacetic acid)). Je zajímavé, že publikovaná data o spektroskopických vlastnostech PTAA se do jistém míry navzájem liší. To může být

způsobeno tím, že (i) se PTAA připravuje oxidativní polymerizací chráněného monomeru (methyl ester) a polymerizace není úplně reprodukovatelná co do molekulárně-hmotnostních charakteristik a regioregularity, (ii) se polymerní prekurzor musí ochránit bazickou hydrolýzou a konverze této reakce je neméně důležitá, protože případně zbylé methylové (alkylové) skupiny mohou výrazně ovlivnit roztokové spektroskopické vlastnosti polymeru. Ty jsou dány především ionizací a solvatací bočních skupin a rozdíl mezi karboxylovou skupinou a esterem je na první pohled zřejmý.

CÍLE PRÁCE

Polyfluoreny jsou materiály nadějně pro vybrané optoelektronické součástky jako např. PLED. Přesto je třeba zlepšovat některé vlastnosti. Za účelem zlepšení elektronové afinity a transportu byl syntetizován nový monomer a cílem práce je zabudovat monomer do série kopolymerů fluorenu, u kterých bude také zvyšována stabilita fotoluminiscence a to dvěma způsoby (i) záměnou alkylových substituentů na C9 poloze fluorenu substituenty arylovými a (ii) vložením antracenových jednotek do hlavního řetězce.

Kopolymerizace představuje možnost ladění požadovaných vlastností konjugovaných materiálů. Pomocí kopolymerizace je možné kombinovat vlastnosti poskytované jednotlivými komonomery. Thifenová jednotka se využívá k ladění zakázaného pásu a má silnou odezvu na typ bočního substituentu. Byly navrženy thiofenové jednotky s oxadiazolovými a triazolovými bočními skupinami. Kopolymerizace těchto jednotek s komonomery na bázi fluorenu, fenylenu a thiofenu má poskytnout sadu kopolymerů s různými optoelektronickými vlastnostmi.

Konjugované polyelektrolyty jsou stále celkem málo zkoumané materiály. Cílem je syntéza definovaného kationtového polythiofenu a studium jeho spektroskopických vlastností. Navazující problematikou je studium interakcí tohoto polythiofenu s nanočásticemi vzácných kovů. Výhledem je prozkoumání případných plasmonických efektů poskytovaných kompozity nanočástice-polymer, jako třeba SERS.

Aniontový polythiofen (poly(3-thienylacetic acid), PTAA, představuje slabý polyelektrolyt. Tyto materiály též nejsou hojně studovány a navíc se zjištěné spektroskopické nebo elektrochemické vlastnosti liší v různých zdrojích. Dále se ukázalo, že některé vlastnosti jako třeba převodová čísla nebo vodivostní charakteristiky dosud nebyly studovány. Proto je cílem syntéza a důkladná charakterizace aniontového polythiophenu PTAA především s ohledem na dosud neměřené elektrochemické vlastnosti a důkladnou spektroskopickou charakterizaci.

VÝSLEDKY A DISKUZE

1. Kopolymery fluorenu

Nový monomer s oxadiazolovým cyklem (M8, Schéma 1) byl syntetizován a charakterizován. Byla připravena a charakterizována řada kopolymerů fluorenu obsahujících tento nový monomer. První skupinou polyfluorenů jsou polymery kombinující 9,9-dialkylfluorenové jednotky a oxadiazolové jednotky (P5-P7, schéma 1). Zavedení oxadiazolu mělo překvapivě malý vliv na HOMO a LUMO hladiny – což je společné pro všechny tři studované skupiny. Byl však pozorován pozitivní vliv těchto jednotek na stabilitu fluorescence v pevné fázi (**Obr. 1**). Druhou skupinou kopolymerů jsou kopolymeru monomeru M8 s 9,9-diarylsubstituovanými fluorenovými jednotkami (P8-P10, **Schéma 1**), u nichž bylo pozorováno ještě výraznější zlepšení stability emise v porovnání s první skupinou.

To potvrzuje, že vazba mezi C9 uhlíkem fluorenu a arylovou skupinou je mnohem stálější než vazba C9-alkyl.⁴¹

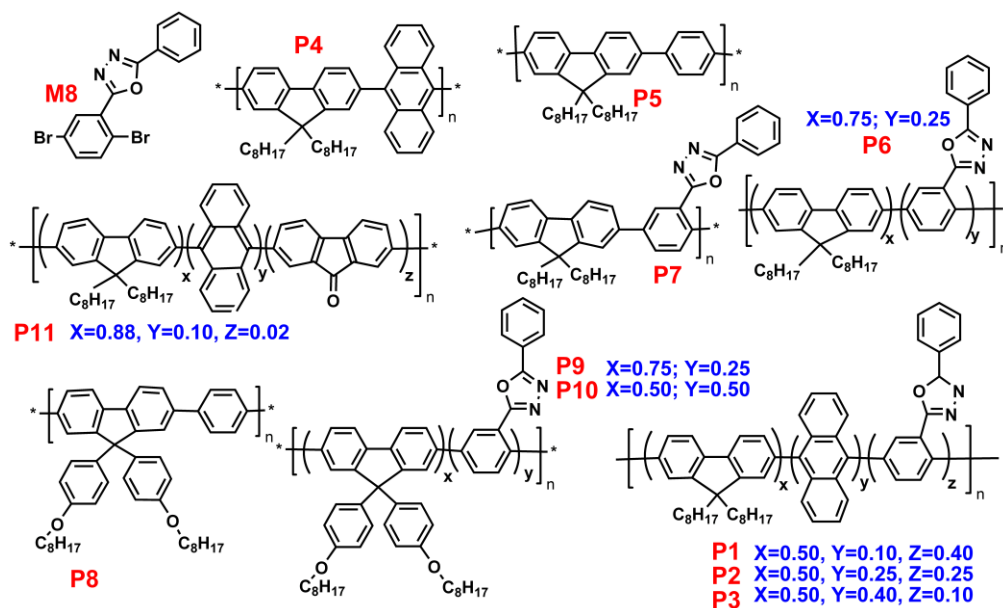
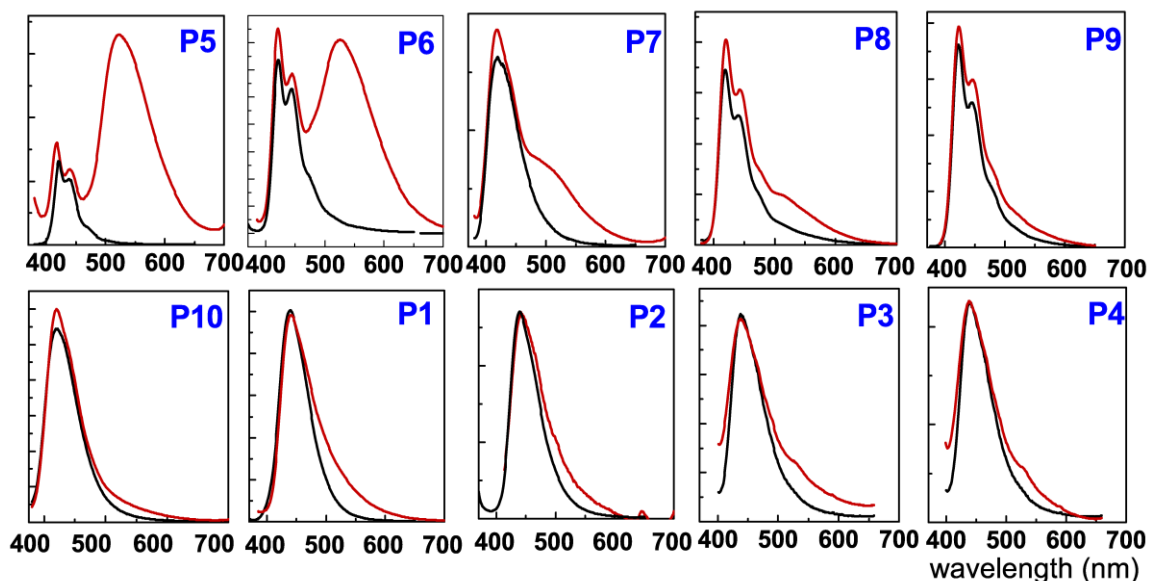


Schéma 1: Struktury kopolymerů fluorenu



Obr. 1: Fluorescence tenkých vrstev polymerů. **Černá** – spektra čerstvých polymerních vrstev. **Červená** – spektra polymerních film po zahřívání na 200°C po 10 h na vzduchu.

Třetí skupinou jsou kopolymery obsahující 9,9-dialkylfluorenové, oxadiazolové a antracenové jednotky v hlavním řetězci (P1-P4, Schéma 1). Již dříve publikovaná stabilizace emise⁴⁴ byla potvrzena i pro kopolymery s antracem i oxadiazolem (**Obr.1**). Kopolymer P11 byl syntetizován pro získání představy o mechanismu stabilizace emise antracenovými jednotkami. Polymer P11 obsahuje přibližně 10% antracenových jednotek a 2%⁴⁴ fluoren-9-onových jednotek zabudovaných záměrně a nikoli vzniklých oxidací jednotek fluorenových. Fluorescence P11 v tenké vrstvě se podobá fluorescence značně oxidovaného polymeru P5 nebo kopolymeru, který je podobný P11 a má také záměrně zabudované jednotky⁹⁹ fluoren-9-onové. Možné vysvětlení je, že antracenové jednotky zabraňují oxidaci fluorenových jednotek tím, že slouží k disipaci energie.^{44,98} Je jasné, že ani 10% antracenových jednotek nepřeváží

efekt 2 % fluoren-9-onu a není pravděpodobné vysvětlení, že dochází k oxidaci, ale emise přesto pochází z antracenových segmentů.

2. Alternující kopolymery s modifikovanými thiofenovými jednotkami

Byly navrženy a syntetizovány nové thiofenické monomery nesoucí boční elektronově-akceptační skupiny (Schéma 2). Oxadiazolové monomery byly připraveny s vysokými výtěžky a dobrou čistotou pomocí Huisgenovy metody. Triazolové monomery byly připraveny pomocí mědi katalyzované 3+2 cykloadice, která poskytuje dobré výtěžky a cíleně 1,2,3-triazoly z dostupných azidů a terminálních alkynů.¹⁰⁰

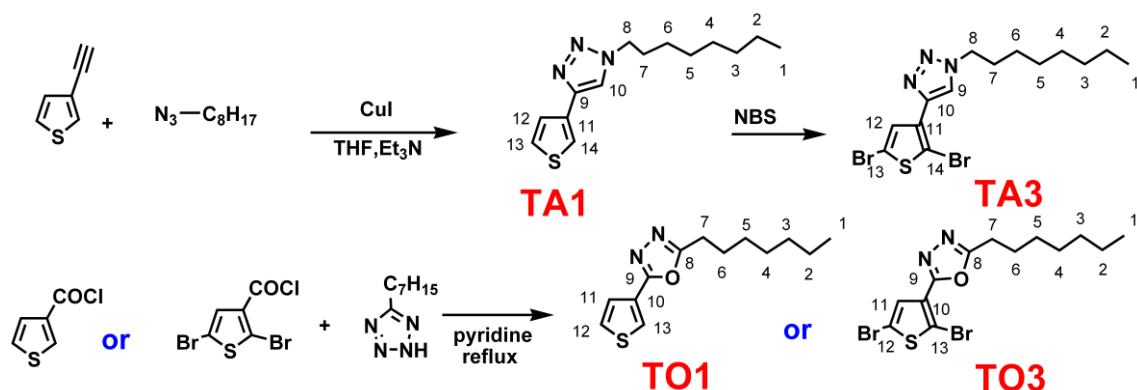


Schéma 2: syntéza modifikovaných thiofenů.

Nejprve byla testována katalytická kopolymerizace monomerů TA3 a TO3 s fenylenovou jednotkou (Ph). Reakce vedly k téměř nerozpustným produktům.

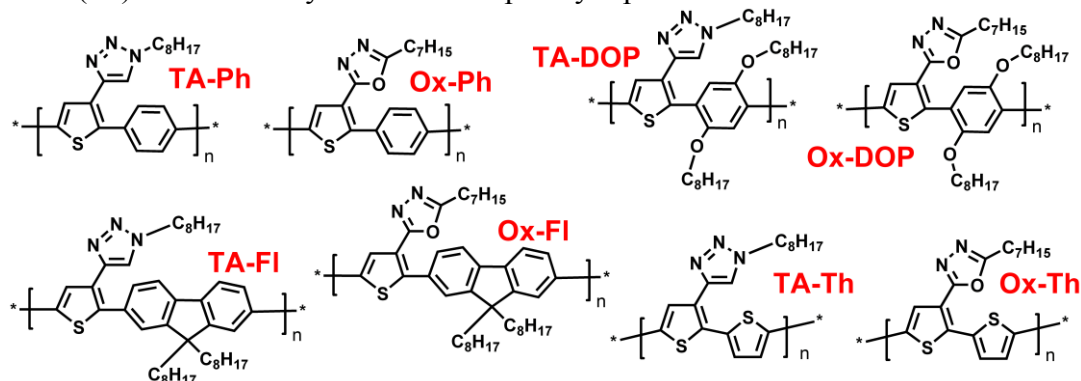


Schéma 3: struktury studovaných kopolymerů

Proto byla fenylenová jednotka nahrazena jednotkou DOP – dioktyloxyfenylenovou, což vedlo k lepší rozpustnosti a vyšším molekulovým hmotnostem.

Polymer	Ox-Ph	TA-Ph	Ox-DOP	TA-DOP	Ox-FI	TA-FI	Ox-Th	TA-Th
Yield	87%	88%	69%	73%	92%	93%	55%	52%
$10^3 \cdot M_w$			16	18	108	27	3.6	3.5
\bar{D}			1.8	1.6	2.1	1.4	1.3	1.6

Tabulka 1: Izolované výtěžky a molekulárně hmotnostní charakteristiky kopolymerů.

Kopolymerizace s fluorenem poskytla vysokomolekulární materiály s vysokými výtěžky a v případě kopolymeru Ox-Fl i velmi vysokou pevnost tenké vrstvy. Posledním párem jsou kopolymery TA3 a TO3 s nesubstituovaným thiofenem. Rozpustnost těchto kopolymerů je opět nižší, ale dostatečná pro potřebné operace. Absorpce kopolymerů s oxadiazolovou boční skupinou jsou mírně posunuty k vyšším vlnovým délkám v každém páru o stejném složení hlavního řetězce. Vliv oxadiazolové i triazolové skupiny je velmi podobný a je kombinací sterického a elektronového působení. U studovaných kopolymerů se předpokládá převažující sterický vliv.

Polymer	$\lambda_{\text{abs, sol}}$	$\lambda_{\text{abs, film}}$	$\lambda_{\text{PL, sol}}$	$\lambda_{\text{PL, film}}$	ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Ox-DOP	408	422	485	506	20300
TA-DOP	401	408	481	492	17800
Ox-Fl	403	408	465	474	34500
TA-Fl	402	412	463	468(493)	32500
Ox-Th	455	480	569	640	7800
TA-Th	449	476	558	607	9800

Tabulka 2: Absorpční a emisní charakteristiky studovaných kopolymerů.

3. Polythiofeny

Kationtové polythiofeny.

Byla provedena katalytická polymerizace a u získaného hydrofobního polymerního prekurzoru byly zjištěny molekulové hmotnosti $M_n = 6500 - 15000$ a $M_w = 9100 - 18000$ a regioregularity v rozmezí 92 % - 98 %.

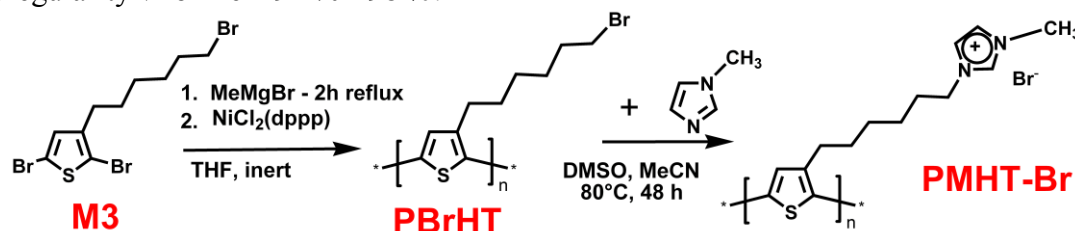
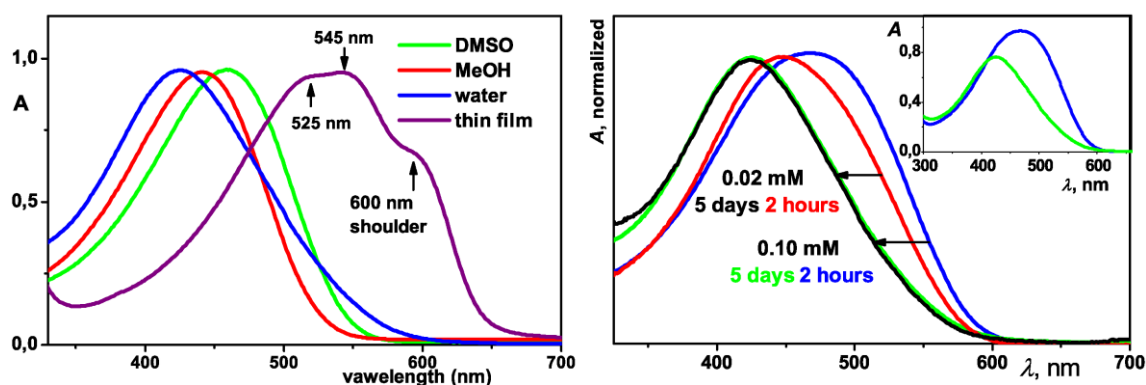


Schéma 4: Syntéza PMHT-Br



Obr. 2: Vlevo - UV-vis spektra PMHT-Br-2 v různých rozpouštědlech. Vpravo – časový vývoj UV-vis spektra PMHT-Br-2 ve vodném roztoku. Ve výřezu spektra nejsou normalizována na max. intenzitu, tak jako v hlavním grafu

Postpolymerizační modifikace probíhá dle schématu 4. PMHT-Br vykazuje solvatochromismus viditelný i pouhým okem (Obr. 2). Ve vodě jsou hrany absorpce posunuty o 50 nm k vyšším λ , což naznačuje větší obsah stavů se zvýšenou delokalizací π -elektronů. To lze vysvětlit asociací polymerních řetězců či segmentů hlavního řetězce umožněná stabilizací pomocí vytvořených koplanárních struktur podobně jako v pevné fázi. Možným vysvětlením je formování micelárních struktur tvořených jádrem tvořeným thiofenovými jednotkami hlavního řetězce a slupkou z imidazolových skupin. Časové změny v UV-vis spektrech vodných roztoků (Obr. 2) lze vysvětlit jako pomalý rozpad agregátů vedoucí k rovnovážnému stavu reprezentovanému spektrem dostatečně dlouho „zrajícího“ roztoku. Dále byly testována tvorba kompozitů PMHT-Br se stříbrnými nanočásticemi. Takové kompozity se připraví jednoduchým smícháním roztoků. Vlastnosti kompozitů pak závisí na poměru složek a jejich koncentraci.

Aniontové polythiofeny

Syntéza je zobrazena ve Schématu 5. Pozornost byla věnována detailní charakterizaci pomocí SEC chromatografie a NMR spektroskopie. PTAA je plně hydrolyzovaný polythiofen. UV-vis spektra PTAA-Me a PTAA v DMSO se liší jen málo, protože nedochází k elektrolytické disociaci. Spektrum v pevné fázi je jen mírně posunuto k vyšším λ , což naznačuje nízký obsah koplanárních struktur kvůli nízké regioregularitě. Na Obr. 3 je znázorněn vliv ionizace na UV-vis spektra. Se stoupající ionizací bočních skupin se maxima posouvají k vyšším vlnovým délkám a roste i absorpční koeficient pro maximum. To je přisouzeno elektrostatické repulzi mezi bočními karboxylátovými skupinami. Toto odpuzování vede k větší planarizaci sousedních jednotek a tím k efektivnější konjugaci dvojných vazeb a delokalizaci π -elektronů.

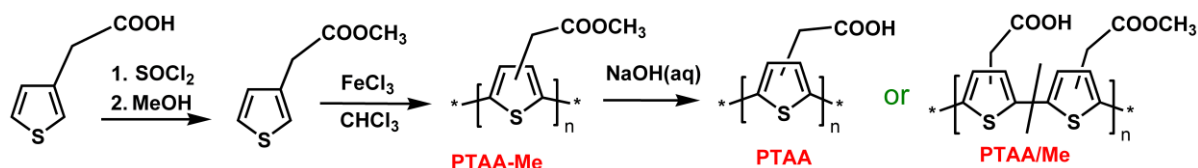
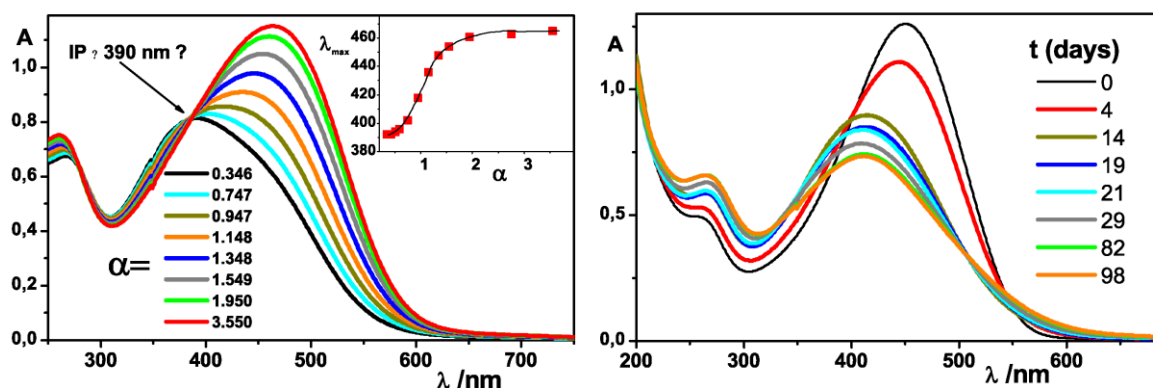


Schéma 5: Syntéza aniontového polythiofenu.

Časové závislosti UV-vis spekter (Obr. 3 vpravo) dokazují komplikovanost tohoto polyelektrolytového systému, ve kterém probíhá pomalá relaxace směrem k rovnovážnému stavu. Zdá se, že existence dvou fází stárnutí odpovídá dvěma různým procesům.



Obr. 3: vlevo – vliv stupně disociace na UV-vis spektra PTAA (titrace LiOH). vpravo – časový vývoj spekter PTAA plně neutralizovaného LiOH.

První fázi lze popsat jako rozklad supramolekulárních struktur na individuální makromolekuly. Existence nadmolekulárních struktur je umožněna amfifilním charakterem lithné soli PTAA. Změny ve druhé fázi lze přisoudit intramolekulárním procesům. Možné vysvětlení je zánik některých konformací stabilizovaných vodíkovými můstky.^{92,96}

ZÁVĚRY

a) Tři nové monomery (i) 3-[(5-heptyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]thiofen, (ii) 3-[(1-octyl)-1,2,3-triazol-4-yl]thiofen a (iii) 2-(2,5-dibromofenyl)-5-fhenyl-1,3,4-oxadiazol byly navrženy, připraveny a úspěšně využity při syntéze konjugovaných kopolymerů.

b) Řada nových kopolymerů fluorenu byla připravena s úmyslem zlepšit/vyladit některé foto-fyzikální vlastnosti těchto materiálů a zvýšit stabilitu modré fluorescence. Značného zvýšení stability emise bylo dosaženo (i) zavedením oxadiazolové boční skupiny, (ii) záměnou alkylových substituentů fluorenu substituenty arylovými a (iii) zabudováním antracenových skupin do hlavního řetězce. Modifikace (ii) a (iii) vedou k téměř úplnému potlačení změn v emisí. Substituce arylovými skupinami zabraňuje oxidaci fluorenových jednotek díky vyšší stabilitě vazby C9(fluoren)-aryl v porovnání s vazbou C9(fluoren)-alkyl. Pravděpodobný mechanismus působení antracenových jednotek na stabilitu kopolymeru – na antracenových jednotkách dochází k disipaci energie potřebné při oxidaci fluorenových jednotek.

c) Byly připraveny alternační kopolymery kombinující nové jednotky, 3-[(5-heptyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]thiofen a 3-[(1-octyl)-1,2,3-triazol-4-yl]thiofen, s jednotkami odvozenými od fluorenu, fenyleny a thiofenu. Ukázalo se, že oxadiazolové a triazolové boční skupiny ovlivňují absorpční a emisní charakteristiky přibližně stejným způsobem a to jak elektronicky tak stericky. Vliv složení hlavního řetězce na absorpční a emisní charakteristiky je též popsán a diskutován. Dále byly studovány absorpční charakteristiky v závislosti na molekulové hmotnosti vzorku. V řadě komonomerů fluoren, fenylen, thiofen roste rozdíl mezi absorpčním maximem frakce (ve vzorku přítomné) s nejvyšší a frakce s nejnižší molekulovou hmotností. A to pro oxadiazolové i triazolové kopolymery.

d) Nový, dosud nepopsaný konjugovaný silný polyelektrolyt byl připraven v rámci této práce -poly{3-[6-(1-methylimidazolium-3-yl)hexyl]thiophene-2,5-diyl bromide}, PMHT-Br. Tento amfifilní materiál je tvořen hydrofobním hlavním řetězcem a polárními iontovými skupinami. Interakce řetězců PMHT-Br s koloidními nanočásticemi je řízena především elektrostatickými silami. Byly stanoveny podmínky pro nejúčinnější SERS a proto bylo možné změřit Ramanské spektrum tohoto vysoce fluorescenčního polymeru. PMHT-Br vykazuje solvatochromismus a známky tvorby supramolekulárních struktur.

e) Rozšíření studie vedlo k syntéze slabého konjugovaného polyelektrolytu (poly(3-thienyl-acetic acid), PTAA). Plně hydrolyzovaný vzorek byl studován spektroskopicky a elektrochemicky. Závislosti absorpčních spekter na stupni neutralizace karboxylových bočních skupin jsou prezentovány spolu s časovými vývoji spekter roztoků PTAA solí. Předpokládají se dva typy procesů probíhajících při stárnutí roztoků. Za prvé je to rozklad supramolekulárních agregátů a za druhé pomalé relaxační procesy spojené se zanikáním konformací hlavních řetězců stabilizovaných vodíkovými vazbami. Supramolekulární organizace je umožněna amfifilním charakterem PTAA solí.

REFERENCES/ POUŽITÁ LITERATURA

- 1 Handbook of conducting polymers 2nd ed.; Skotheim, T. R.; Elsenbaumer, J. R., Eds.; R. L. Marcel Dekker: New York, 1998
- 2 Zhu, C.; Liu, L.; Yang, Q.; Lv, F.; Wang, S. *Chem Rev* **2012**, 112, 4687–4735
- 3 Akcelrud, L.; *Prog Polym Sci* **2003**, 28, 875–962
- 4 Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem Rev* **2007**, 107, 1324–1338
- 5 Camalet, J.L.; Lacroix, J.C.; Aeiyaich, S.; Lacaze, P.C. *J Electroanal Chem* **1998**, 445, 117–124
- 6 Horowitz, G *Adv Mater* **1998**, 10, 365–377
- 7 Groenendaal, B.L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J.R. *Adv Mater* **2000**, 12, 481–494
- 8 Matsuda, K.; Irie, M. *Chem-Eur J* **2001**, 7, 3466–3473
- 9 Dawson, R.; Cooper, A.I.; Adams, D.J. *Prog Polym Sci* **2012**, 37, 530–563
- 10 Zojer, F.; Pogantsch, A.; Hennebich, E.; Beljonne, D.; Bredas, J.L.; de Freitas, P.S. Scherf, U.; List, E.J.W. *J Chem Phys* **2002**, 117, 6794–6802
- 11 Kulkarni, A. P.; Kong, X.X.; Jenekhe, S. A. *J Phys Chem B* **2004**, 108, 8689–8701
- 12 Lindgren, L. J.; Zhang, F.; Admassie, S.; Wang, X.; Andersson, M.-R.; Inganäs, O. *J Lumin* **2007**, 122, 610–613
- 13 Klärner, G.; Davey, M. H.; Chen, W. D.; Scott, C.; Miller, R. D. *Adv Mater* **1998**, 10, 993–997
- 14 Pal, B.; Yen, W.-C.; Yang, J.-S.; Su, W.-F. *Macromolecules* **2007**, 40, 8189–8194
- 15 Kido, J.; Ohlaki, C.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K. *Jpn J Appl Phys* **1993**, 32, L917
- 16 Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Appl Phys Lett* **2000**, 77, 904–906
- 17 McCullough, R.D. *Adv Mater* **1998**, 10, 93–116
- 18 Ho, H.A.; Leclerc, M. *J Am Chem Soc* **2004**, 126, 1384–1387
- 19 Xu, B.; Wu, X.; Li, H.; Tong, H.; Wang, L. *Polymer* **2012**, 53, 490–494
- 20 Zhang, W.; Xu, L.; Qin J.; Yang, C. *Macromol Rapid Comm* **2013**, 34, 442–446
- 21 Subramanyam, S.; Blumstein, A. *Macromolecules* **1991**, 24, 2668–2674
- 22 Zhou, X. H.; Zhang, Y.; Xie, Y. Q.; Cao, Y.; Pei, J. *Macromolecules* **2006**, 39, 3830–3840
- 23 Klärner, G.; Lee, J.-L.; Mark, H.; Davey, M. H.; Miller, R. D. *Adv Mat* **1999**, 11, 115–119
- 24 Kolb, H.C.; Finn, M.G.; Sharpless, K.B. *Angew Chem Int Edit* **2004**, 40, 2004–2021
- 25 Zhai, L.; Pilston, R.L.; Zaiger, K.L.; Stokes, K.K.; McCullough, R.D. *Macromolecules* **2003**, 36, 61–64
- 26 Kim, B.-S.; Chen, L.; Gong, J.; Osada, Y. *Macromolecules* **1999**, 32, 3964–3969
- 27 Kim, B.-S.; Osada, Y. *Colloids Surfaces A* **2006**, 280, 237–240

Selected publications / seznam publikací

BIS(μ -CARBOXYLATO)DIENERHODIUM(I) COMPLEXES – SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY Zedník, J.; Sedláček, J.; Svoboda, J.; Vohlídal, J.; Bondarev, D.; Císařová, I. *Collect Czech Chem C* **2008**, 73, 1205-1221

Effect of preparation procedure on the structure, morphology, and optical properties of nanocomposites of poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] with gold nanoparticles Dammer, O.; Vlčková, B.; Procházka, M.; Bondarev, D.; Vohlídal, J.; Pflieger, J. *Mater Chem Phys* **2009**, 115, 352–360

New Fluorene-Based Copolymers Containing Oxadiazole Pendant Groups: Synthesis, Characterization, and Polymer Stability Bondarev, D.; Zedník, J.; Vohlídal, J.; Podhájecká, K.; Sedláček, J. *J Polym Sci Pol Chem* **2009**, 47, 4532-4546

Synthesis and Properties of Cationic Polyelectrolyte with Regioregular Polyalkylthiophene Backbone and Ionic-Liquid Like Side Groups Bondarev, D.; Zedník, J.; Šloufová, I.; Sharf, A.; Procházka, M.; Pflieger, J.; Vohlídal, J. *J Polym Sci Pol Chem* **2010**, 48, 3073-3081

Molecular weight and configurational stability of poly[(fluorophenyl)acetylene]s prepared with metathesis and insertion catalysts Bondarev, D.; Zedník, J.; Plutnarová, I.; Vohlídal, J.; Sedláček, J. *J Polym Sci Pol Chem* **2010**, 48, 4296-4309

Colloidal Systems of Silver Nanoparticles and High-Regioregular Cationic Polythiophene with Ionic-Liquid-Like Pendant Groups: Optical Properties and SERS Kazim, S.; Pflieger, J.; Procházka, M.; Bondarev, D.; Vohlídal, J. *J Colloid Interf Sci*, **2011**, 354, 611-619

SERS active systems of water soluble polythiophene and plasmonic nanoparticles: preparation and optical properties Kazim, S.; Pflieger, J.; Halašová, K.; Procházka, M.; Bondarev, D.; Vohlídal, J. *Eur Phys J A* **2011**, 55, number 2, 23905 (6 pages)

UV/Vis Study of the Alkali Salts of Poly(thiophen-3-ylacetic acid) in Water Hostník, G.; Vlachy, V.; Bondarev, D.; Vohlídal, J.; Cerar, J. *Acta Chim Slov*, **2012**, 59, 571–581

Potentiometric and Conductometric Study of Aqueous Solutions of Lithium and Sodium Salts of Poly(thiophen-3-ylacetic acid) Hostník, G.; Vlachy, V.; Bondarev, D.; Vohlídal, J.; Cerar, J. *Acta Chim Slov*, **2012**, 59, 582-589

Curriculum vitae

Name and Surname: Dmitrij Bondarev

Date and place of birth: 4th December 1977, Rostov on Don, Russian Federation

Nationality: Czech Republic

Study and employment:

1996 - 2001: Master degree. Dept. of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Czech Republic

2001 - 2003: Institute of Macromolecular Chemistry (Czech Academy of Science), Prague, junior research fellow, Ph.D. studies

2004 – 2005: teacher, clinical research manager

2005 - 2013: PhD study and scientific staff (combined regime study/employment since 2009). Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague

Pedagogical activity:

2005 – 2012: Tutorials in Physical Chemistry, General Chemistry and Macromolecular chemistry at Faculty of Science, Charles University in Prague

Project activity: Author: 313/2006 B CH, 876 213, 166 410 (funding agency of Charles University). Main researcher: 166 410. Co-researcher: 313/2006 B, 876 213 (funding agency of Charles University), 104/09/1435, 203/08/H032 and P108/12/1143 (Czech Science Foundation), KAN100500652 (Ministry of Education of Czech Republic)